



#5

Patent
Attorney's Docket No. 003510-110

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Patent Application of)
Kazuhiro FUJIMAKI et al) Group Art Unit: To be assigned
Application No.: 09/932,975) Examiner: To be assigned
Filed: August 21, 2001)
For: IMAGE RECORDING MATERIAL)

CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign applications in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-249569, Filed August 21, 2000; and

Japanese Patent Application No. 2001-030043, Filed February 6, 2001.

In support of this claim, enclosed are certified copies of said prior foreign applications. Said prior foreign applications were referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copies is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: December 18, 2001

By: Robert G. Mukai
Robert G. Mukai
Registration No. 28,531

P.O. Box 1404
Alexandria, Virginia 22313-1404
(703) 836-6620



本 国 特 許 庁

JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 2月 6日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-030043

出 願 人

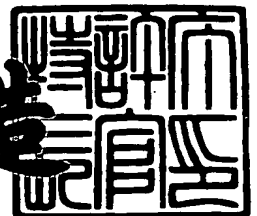
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3078279

【書類名】 特許願
【整理番号】 FSP-01074
【提出日】 平成13年 2月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B41C 1/055 501
G03F 7/033

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 藤牧 一広

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 曾呂利 忠弘

【発明者】

【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻 4 0 0 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 青島 桂太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079049

【弁理士】

【氏名又は名称】 中島 淳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100084995

【弁理士】

【氏名又は名称】 加藤 和詳

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100085279

【弁理士】

【氏名又は名称】 西元 勝一

【電話番号】 03-3357-5171

【選任した代理人】

【識別番号】 100099025

【弁理士】

【氏名又は名称】 福田 浩志

【電話番号】 03-3357-5171

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006839

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800120

【プルーフの要否】 要

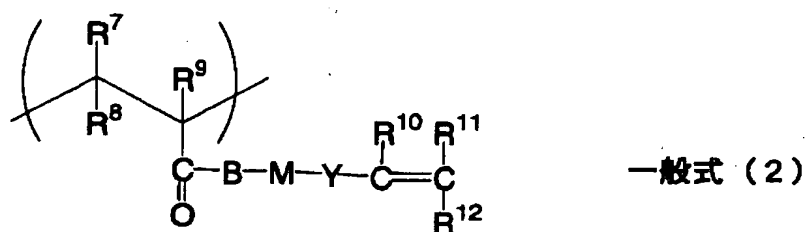
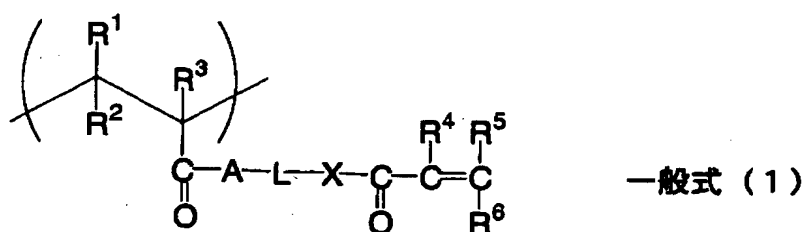
【書類名】 明細書

【発明の名称】 画像記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される構造単位を高分子組成の 30 モル%以上含む、水又はアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(B) 光熱変換剤、及び、(C) (B) 光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成する化合物を含有し、ヒートモード露光により画像記録可能であることを特徴とするヒートモード対応ネガ型画像記録材料。

【化 1】



式中、A、B、Xは、それぞれ独立して酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}(\text{R}^{13})-$ を表す。L、Mは、それぞれ独立して 2 価の有機基を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立して 1 価の有機基を表す。Yは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}(\text{R}^{14})-$ 、置換基を有してもよいフェニレン基を表す。

【請求項 2】 さらに、(D) ラジカル重合性化合物を含有することを特徴とする請求項 1 に記載のヒートモード対応ネガ型画像記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は赤外線レーザーで書き込み可能なネガ型の画像記録材料に関し、詳しくは、記録層の画像部の強度が高く、耐刷性に優れた平版印刷版を形成しうるネガ型画像記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年におけるレーザーの発展は目ざましく、特に、近赤外線から赤外線領域に発光領域を持つ個体レーザーや半導体レーザーでは、高出力・小型化が進んでいる。したがって、コンピュータ等のデジタルデータから直接製版する際の露光光源として、これらのレーザーは非常に有用である。

前述の赤外線領域に発光領域を持つ赤外線レーザーを露光光源として使用する、赤外線レーザー用ネガ型平版印刷版材料は、赤外線吸収剤と、光又は熱によりラジカルを発生する重合開始剤と、重合性化合物とを含む感光層を有する平版印刷版材料である。

【0003】

通常、このようなネガ型の画像記録材料は、光又は熱により発生したラジカルを開始剤として重合反応を生起させ、露光部の記録層を硬化させて画像部を形成する記録方式を利用している。このようなネガ型の画像形成材料は、赤外線レーザー照射のエネルギーにより記録層の可溶化を起こさせるポジ型に比較して画像形成性が低く、重合による硬化反応を促進させて強固な画像部を形成するため、現像工程前に加熱処理を行うのが一般的である。

このような光又は熱による重合系の記録層を有する印刷版としては、特開平 8 - 1 0 8 6 2 1 号、特開平 9 - 3 4 1 1 0 号の各公報に記載されるような光重合性或いは熱重合性組成物を感光層として用いる技術が知られている。これらの感光層は高感度画像形成性に優れているものの、支持体として、親水化处理された基板を用いた場合、感光層と支持体との界面における密着性が低く、耐刷性に劣るという問題があった。

また、感度を向上させるため、高出力の赤外線レーザーを用いることも検討されているが、レーザー走査時に感光層のアブレーションが発生し光学系を汚染する

懸念があるといった問題もあった。

【 0 0 0 4 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点を考慮してなされたものであり、本発明の目的は、記録時のレーザー走査におけるアブレーションが抑制され、非画像部の汚れのない高画質の画像形成が可能で、形成された画像部の強度が高く、耐刷性に優れた平版印刷版を形成しうるネガ型の画像記録材料を提供することにある。

【 0 0 0 5 】

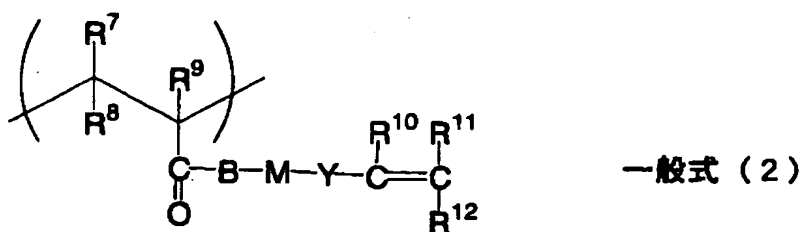
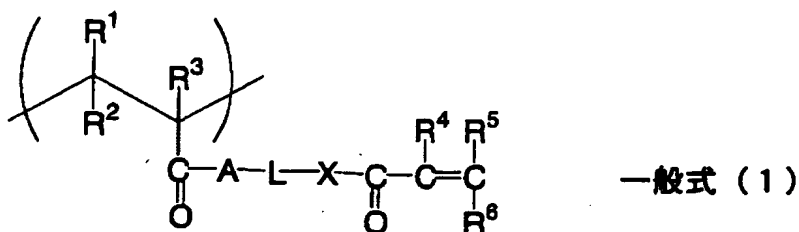
【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討の結果、水に不又はアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物として、特定の構造単位を高分子組成中、30モル%以上含む樹脂を用いることにより、画像部の強度に優れた記録が可能となることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明のヒートモード対応ネガ型画像記録材料は、(A)一般式(1)又は一般式(2)で表される構造単位を高分子組成の30モル%以上含む、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(B)光熱変換剤、及び、(C) (B)光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成する化合物を含有し、ヒートモード露光により画像記録可能であることを特徴とする。

【 0 0 0 6 】

【化 2】



【0007】

式中、A、B、Xは、それぞれ独立して酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}(\text{R}^{13})-$ を表す。L、Mは、それぞれ独立して2価の有機基を表す。 $\text{R}^1 \sim \text{R}^{12}$ は、それぞれ独立して1価の有機基を表す。Yは、酸素原子、硫黄原子、 $-\text{N}(\text{R}^{14})-$ 、置換基を有してもよいフェニレン基を表す。

【0008】

本発明の画像記録材料においては、バインダーの機能を果たす高分子化合物として、一般式(1)で表される構成単位または一般式(2)で表される構成単位の少なくとも1種以上を、高分子組成のうち30mol%以上含むものを用いている。以下、明確ではないが、その効果について説明する。特に、このバインダーを用いた画像記録材料をヒートモード対応平版印刷版原版の感光層に使用した場合における効果について説明する。

一般式(1)、(2)で表される構造単位は、ラジカル反応性の高い官能基を有するものであるため、赤外線レーザ走査露光時によりラジカルが発生した後に速やかに高分子バインダー間で架橋反応を起こす。このような構造単位を高分子組成の30mol%以上含有することで、硬化膜形成すなわち現像液や有機溶剤に対する不溶化が非常に速く起きる。

通常、ラジカル重合を利用した硬化膜形成において多くの場合、十分な強度の硬化膜を得るために外部酸素によるラジカル重合阻害を抑制し、十分に反応を進行させる目的で感光層の上層に酸素遮断層（保護層）を設けるが、本発明のバインダーを用いた場合、酸素による重合阻害の影響を実質ほとんど受けない。そのため、酸素遮断層を設ける必要がなくなるというメリットを有する。

この構造単位の含有量が 3 0 m o l % を下回る場合は、硬化膜形成は起こるものの、強度として不十分であり、保護層をもうけないと、ヒートモード露光対応平版印刷版原版の感光層に使用した場合、実用に耐えうる耐刷性を有する画像は得られない。3 0 m o l % 以上になると、実質酸素の影響が無視できる、すなわち保護層を設けなくても十分な硬化膜強度が得られる。

さらに、赤外線レーザ走査露光時によりラジカルが発生した後に速やかに架橋反応を起こし、架橋密度の高い硬化膜を形成するため、感光層の他の低分子成分、例えば、光熱変換剤などがアブレーションを起こし、感光層から放出されることが抑制され、光学系の汚染が抑制されるという効果を奏するものと考えられる。

【 0 0 0 9 】

また、このような構造単位を有することで、バインダーポリマーと画像記録材料を構成する他の成分、例えばラジカルを生成する化合物との相溶性が改善されるため、組成物の経時的な相分離の発生が抑制され、保存安定性に優れるものと考えられる。

【 0 0 1 0 】

なお、本発明において「ヒートモード対応」とは、ヒートモード露光による記録が可能であることを意味する。本発明におけるヒートモード露光の定義について詳述する。Hans-Joachim Timpe, IS&Ts NIP 15:1999 International Conference on Digital Printing Technologies. P. 209に記載されているように、感光体材料において光吸収物質（例えば色素）を光励起させ、化学的或いは物理的变化を経て、画像を形成するその光吸収物質の光励起から化学的或いは物理的变化までのプロセスには大きく分けて二つのモードが存在

することが知られている。1つは光励起された光吸収物質が感光材料中の他の反応物質と何らかの光化学的相互作用（例えば、エネルギー移動、電子移動）をすることで失活し、その結果として活性化した反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるフォトンモードであり、もう1つは光励起された光吸収物質が熱を発生し失活し、その熱を利用して反応物質が上述の画像形成に必要な化学的或いは物理変化を引き起こすいわゆるヒートモードである。その他、物質が局所的に集まった光のエネルギーにより爆発的に飛び散るアブレーションや1分子が多数の光子を一度に吸収する多光子吸収など特殊なモードもあるがここでは省略する。

【0011】

上述の各モードを利用した露光プロセスをフォトンモード露光及びヒートモード露光と呼ぶ。フォトンモード露光とヒートモード露光の技術的な違いは目的とする反応のエネルギー量に対し露光する数個の光子のエネルギー量を加算して使用できるかどうかである。例えば n 個の光子を用いて、ある反応を起こすことを考える。フォトンモード露光では光化学的相互作用を利用しているため、量子のエネルギー及び運動量保存則の要請により1光子のエネルギーを足し併せて使用することができない。つまり、何らかの反応を起こすためには「1光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係が必要である。一方、ヒートモード露光では光励起後に熱を発生し、光エネルギーを熱に変換し利用するためエネルギー量の足し併せが可能となる。そのため、「 n 個の光子のエネルギー量 \geq 反応のエネルギー量」の関係があれば十分となる。但し、このエネルギー量加算には熱拡散による制約を受ける。即ち、今注目している露光部分（反応点）から熱拡散により熱が逃げるまでに次の光励起－失活過程が起こり熱が発生すれば、熱は確実に蓄積加算し、その部分の温度上昇につながる。しかし、次の熱の発生が遅い場合には熱が逃げて蓄積されない。つまり、ヒートモード露光では同じ全露光エネルギー量であっても高エネルギー量の光を短い時間照射した場合と低エネルギー量の光を長い時間照射した場合とでは結果が異なり、短時間の方が熱の蓄積に有利になる。

【0012】

無論、フォトンモード露光では後続反応種の拡散の影響で似た様な現象が起こる場合もあるが基本的には、このようなことは起こらない。

即ち、感光材料の特性として見た場合、フォトンモードでは露光パワー密度 (w / cm^2) (=単位時間当たりのエネルギー密度) に対し感光材料の固有感度 (画像形成に必要な反応のためのエネルギー量) は一定となるが、ヒートモードでは露光パワー密度に対し感光材料の固有感度が上昇することになる。従って、実際に画像記録材料として実用上、必要な生産性を維持できる程度の露光時間を固定すると、各モードを比較した場合、フォトンモード露光では通常は約 $0.1 mJ / cm^2$ 程度の高感度化が達成できるもののどんな少ない露光量でも反応が起こるため、未露光部での低露光カブリの問題が生じ易い。これに対し、ヒートモード露光ではある一定以上の露光量でないと反応が起こらず、また感光材料の熱安定性との関係から通常は $50 mJ / cm^2$ 程度が必要となるが、低露光カブリの問題が回避される。

そして、事実上ヒートモード露光では感光材料の版面での露光パワー密度が $5000 w / cm^2$ 以上が必要であり、好ましくは $10000 w / cm^2$ 以上が必要となる。但し、ここでは詳しく述べなかったが $5.0 \times 10^5 w / cm^2$ 以上の高パワー密度レーザーを利用するとアブレーションが起こり、光源を汚す等の問題から好ましくない。

【 0 0 1 3 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のネガ型画像記録材料は、(A) 一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される構造単位を高分子組成の 30 モル% 以上含む、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(B) 光熱変換剤、及び、(C) (B) 光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成する化合物を含有することを特徴とする。以下に、本発明の画像記録材料に使用しうる各化合物について、順次説明する。

【 0 0 1 4 】

[(A) 一般式 (1) 又は一般式 (2) で表される構造単位を高分子組成の 30

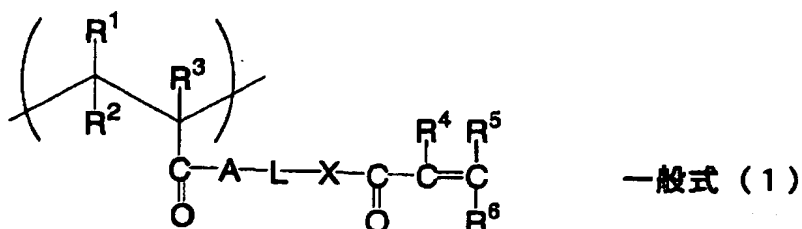
モル％以上含む水又はアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物（以下、適宜、特定アルカリ可溶性高分子と称する）]

【0015】

本発明で画像記録材料にバインダー成分として使用する高分子化合物は、一般式（1）及び一般式（2）で表される構造単位のうち少なくとも1種を高分子組成中、30モル％以上含有する、水に不又はアルカリ性水溶液に可溶な高分子化合物である。このような特定アルカリ水可溶性高分子は、一般式（1）で表される構造単位および一般式（2）で表される構造単位のうち少なくとも1種有すればよく、また、その双方を同時に有しているものでもよい。

【0016】

【化3】



【0017】

前記一般式（1）において、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立に、1価の有機基を表すが、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、 R^1 、 R^2 は水素原子が好ましく、 R^3 は水素原子、メチル基が好ましい。

$R^4 \sim R^6$ はそれぞれ独立に、1価の有機基を表すが、 R^4 としては、水素原子または置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、メチル基、エチル基が好ましい。また、 R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかで

も、水素原子、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

ここで、導入しうる置換基としては、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、イソプロピオキシカルボニル基、メチル基、エチル基、フェニル基等が挙げられる。

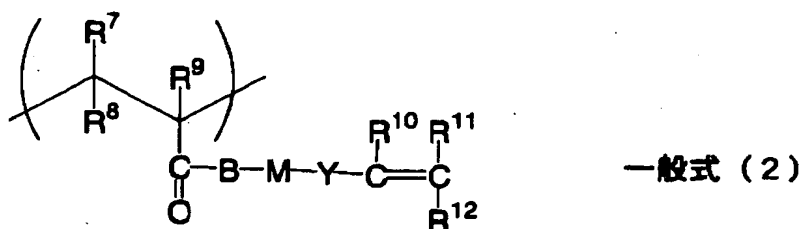
【0018】

A、Xは、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{13})-$ を表し、ここで、 R^{13} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

Lは、2価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキル基が好ましい。より好ましくは、炭素数1～20の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数3～20の置換基を有してもよいシクロアルキル基、炭素数6～20の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、なかでも、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状あるいは分岐アルキル基、炭素数3～10の置換基を有してもよいシクロアルキル基、炭素数6～12の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

【0019】

【化4】



【0020】

前記一般式(2)において、 $R^7 \sim R^9$ はそれぞれ独立に、1価の有機基を表すが、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられ、なかでも、 R^7 、 R^8 は水素原子が好ましく、 R^9 は水素原子、メチル基が好ましい。

$R^{10} \sim R^{12}$ は、それぞれ独立に1価の有機基を表すが、この有機基としては、具体的には例えば、水素原子、ハロゲン原子、アミノ基、ジアルキルアミノ基、

カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、スルホ基、ニトロ基、シアノ基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基、置換基を有してもよいアルコキシ基、置換基を有してもよいアリールオキシ基、置換基を有してもよいアルキルアミノ基、置換基を有してもよいアリールアミノ基、置換基を有してもよいアルキルスルホニル基、置換基を有してもよいアリールスルホニル基などが挙げられ、なかでも、水素原子、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基、置換基を有してもよいアルキル基、置換基を有してもよいアリール基が好ましい。

ここで、導入可能な置換基としては、一般式(1)において挙げたものが同様に例示される。

【0021】

Bは、それぞれ独立して、酸素原子、硫黄原子、又は、 $-N(R^{13})-$ を表し、ここで、 R^{13} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

Mは、2価の有機基を表すが、置換基を有してもよいアルキル基が好ましい。好ましくは、炭素数1～20の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数3～20の置換基を有してもよいシクロアルキル基、炭素数6～20の置換基を有してもよい芳香族基などが挙げられ、なかでも、置換基を有してもよい炭素数1～10の直鎖状あるいは分岐アルキル基、炭素数3～10の置換基を有してもよいシクロアルキル基、炭素数6～12の置換基を有してもよい芳香族基が強度、現像性等の性能上、好ましい。

Yは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{14})-$ または置換基を有してもよいフェニレン基を表す。ここで、 R^{14} としては、水素原子、置換基を有してもよいアルキル基などが挙げられる。

【0022】

本発明のヒートモード対応ネガ型画像記録材料に必須成分として使用される(A)特定アルカリ可溶性高分子は、下記に示す1)、2)及び3)の合成方法の少なくとも1つにより製造することができる。

【0023】

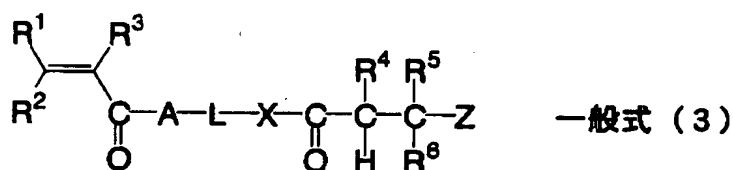
合成方法 1)

下記一般式 (3) で表されるラジカル重合性化合物 1 種以上を共重合させるか、または、下記一般式 (3) で表されるラジカル重合性化合物 1 種以上を 30 mol % 以上と、他の、即ち下記 (3) で表されるラジカル重合性化合物が有するような構造単位を有さない他のラジカル重合性化合物の 1 種以上とを通常のラジカル重合法によって共重合させ、所望の高分子化合物の前駆体を合成した後に、塩基を用いて、プロトンを引き抜き Z を脱離させて所望の高分子化合物を得る方法。

このとき、高分子化合物前駆体の製造には、一般に公知の懸濁重合法あるいは溶液重合法などを適用することができる。その共重合体の構成としては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。

【0024】

【化 5】



【0025】

式中、Z は、アニオン性脱離基を表す。好ましくは、ハロゲン原子、スルホン酸エステル等が挙げられる。

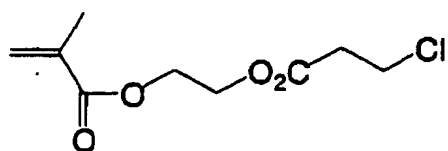
塩基としては、無機化合物、有機化合物のどちらを使用しても良い。好ましい無機化合物塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素カリウム等が挙げられ、有機化合物塩基としては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムtert-ブトキシドのような金属アルコキシド、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルエチルアミンのような有機アミン化合物等が挙げられる。

一般式 (3) で表されるラジカル重合性化合物としては、下記の化合物〔(A-1) ~ (A-20)〕を例として挙げることでこれらに限定されるものではない。

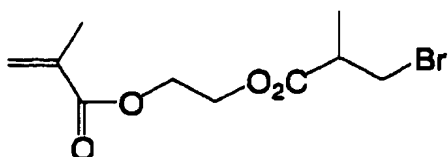
【0026】

【化6】

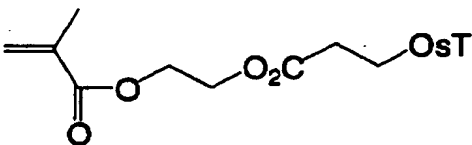
(A-1)



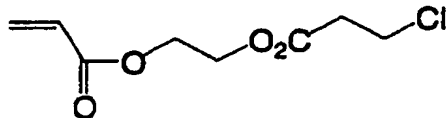
(A-2)



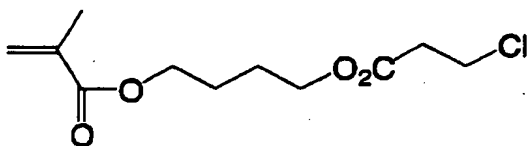
(A-3)



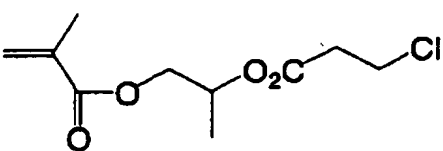
(A-4)



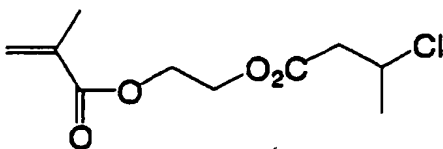
(A-5)



(A-6)

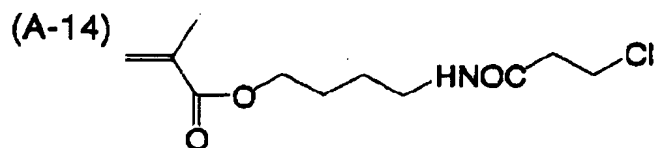
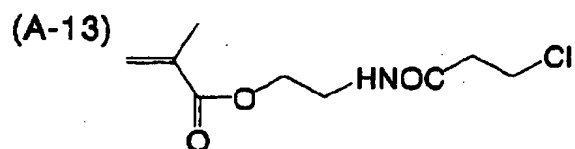
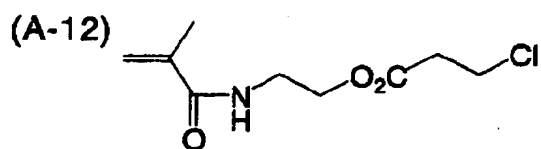
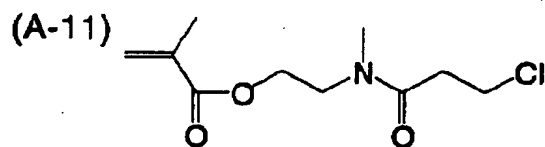
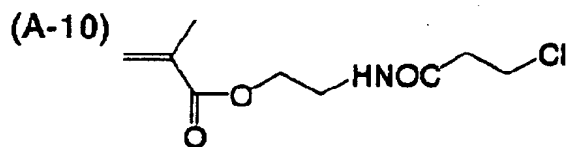
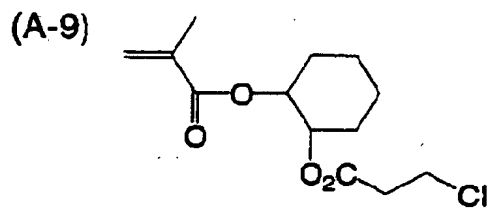
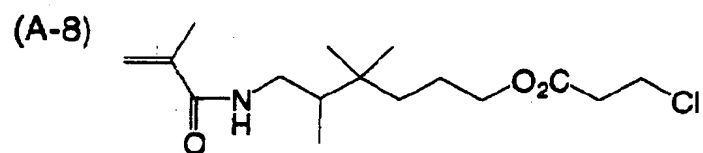


(A-7)



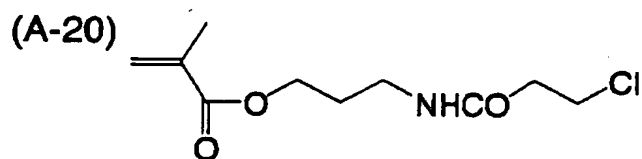
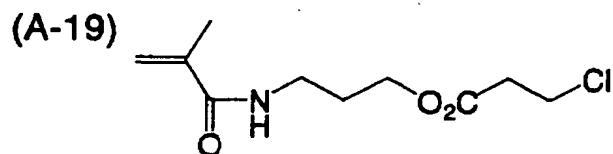
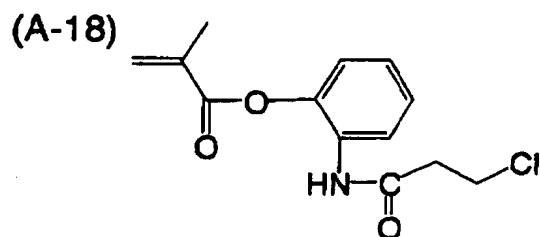
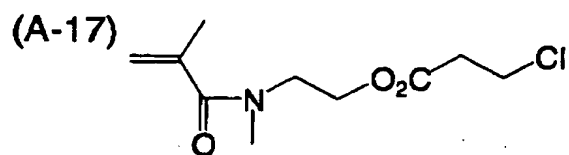
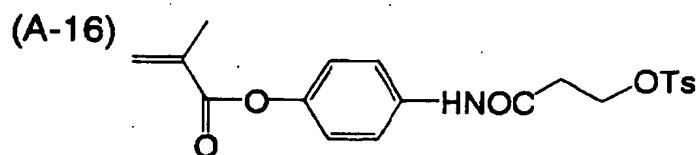
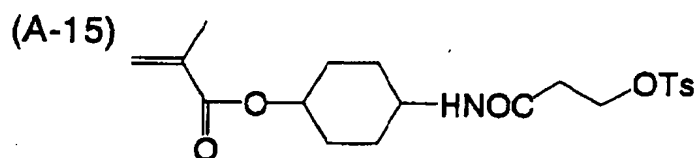
【0027】

【化 7】



【0028】

【化 8】



【0029】

これら、ラジカル重合性化合物は、市販品として、あるいは、本発明者らが先に提案した特願2000-249569号明細書に記載の合成法により容易に入手できる。

【0030】

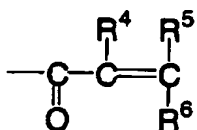
合成方法 2)

以下に詳述するような官能基を有するラジカル重合性化合物を 1 種以上を共重合させるか、あるいは官能基を有するラジカル重合性化合物を 1 種以上を 30 mol % 以上と、他の、即ち前記のような官能基を有さないラジカル重合性化合物の 1 種以上と、を通常のラジカル重合法によって共重合し、幹高分子化合物を合成した後に、側鎖官能基と一般式 (4) または (5) で表される構造を有する化合物を反応させて所望の高分子化合物を得る方法。

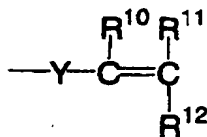
幹高分子化合物の製造には、一般的に公知の懸濁重合法あるいは溶液重合法などを適用することができる。その共重合体の構成としては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。

【0031】

【化 9】



一般式 (4)



一般式 (5)

【0032】

官能基を有するラジカル重合性化合物の官能基の例としては、水酸基、カルボキシル基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、アミノ基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、エポキシ基等が挙げられる。これら官能基を有するラジカル重合性化合物としては、2-ヒドロキシルエチルアクリレート、2-ヒドロキシルエチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸クロリド、メタクリル酸クロリド、N, N-ジメチル-2-アミノエチルメタクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、2-イソシアネートエチルメタクリレート、3-イソシアネートプロピルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルアクリレート、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチルメタクリレート、2-ブromoエチルメ

タクリレート、3-ブロモプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリルアミド、4-ヒドロキシブチルメタクリルアミド、イタコン酸等が挙げられる。

【0033】

一般式(4)で表される基を有する低分子化合物の例としては、前述の官能基を有するラジカル重合性化合物の例として挙げた化合物が挙げられる。一般式(5)で表される基を有する低分子化合物の例としては、エチレングリコールモノビニルエーテル、プロピレングリコールモノビニルエーテル、ブチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、1-クロロエチルビニルエーテル、1-アミノエチルビニルエーテル、4-クロロメチルスチレン、p-スチレンカルボン酸等が例として挙げられる。

【0034】

合成方法3)

前記一般式(5)で表される不飽和基と該不飽和基よりもさらに付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物1種以上を共重合させるか、あるいは一般式(5)で表される不飽和基と該不飽和基よりもさらに付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物1種以上を30mol%以上と、他の、即ち前記のような基を有さないラジカル重合性化合物の1種以上と、を通常のラジカル重合法によって共重合し、高分子化合物を得る方法。

高分子化合物の製造には、一般的に公知の懸濁重合法あるいは溶液重合法などを適用することができる。その共重合体の構成としては、ブロック共重合体、ランダム共重合体、グラフト共重合体等のいずれであってもよい。

【0035】

なお、一般式(5)で表される不飽和基と該不飽和基よりもさらに付加重合性に富んだエチレン性不飽和基とを有するラジカル重合性化合物としては、ビニルアクリレート、ビニルメタクリレート、2-フェニルビニルアクリレート、2-フェニルビニルメタクリレート、1-プロペニルアクリレート、1-プロペニルメタクリレート、ビニルアクリルアミド、ビニルメタクリルアミド等が例として

挙げられる。

これら製造方法（合成方法）は、いずれかひとつを行うか、または、それぞれ組み合わせて特定アルカリ水可溶性高分子を得てもよい。

【 0 0 3 6 】

本発明の特定アルカリ水可溶性高分子として、画像強度などの諸性能を向上する目的で、本発明の効果を損なわない限りにおいて、前述の特定の官能基を有するラジカル重合性化合物に加えて、更に他のラジカル重合性化合物を共重合させて得られたものも好ましい態様として挙げられる。

【 0 0 3 7 】

このようなラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、N，N－2置換アクリルアミド類、N，N－2置換メタクリルアミド類、スチレン類、アクリロニトリル類、メタクリロニトリル類などから選ばれるラジカル重合性化合物が挙げられる。

【 0 0 3 8 】

具体的には、例えば、アルキルアクリレート（該アルキル基の炭素原子数は1～20のものが好ましい）等のアクリル酸エステル類、（具体的には、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸アミル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸－t－オクチル、クロルエチルアクリレート、2，2－ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、5－ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、グリシジルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど）、アリールアクリレート（例えば、フェニルアクリレートなど）、

【 0 0 3 9 】

側鎖置換基に炭素、炭素不飽和結合を有するアクリル酸エステル（例えば、アリールアクリレート、2－アリロキシエチルアクリレート、プロパギルアクリレートなど）、アルキルメタクリレート（該アルキル基の炭素原子は1～20のものが好ましい）等のメタクリル酸エステル類（例えば、メチルメタクリレート、エチ

ルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）、アリアルメタクリレート（例えば、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレートなど）、

【0040】

側鎖置換基に炭素-炭素不飽和結合を有するメタクリル酸エステル（例えば、アリルメタクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレートなど）、スチレン、アルキルスチレン等のスチレン類、（例えば、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、ジエチルスチレン、イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、ヘキシルスチレン、シクロヘキシルスチレン、デシルスチレン、ベンジルスチレン、クロルメチルスチレン、トリフルオルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレンなど）、アルコキシスチレン（例えばメトキシスチレン、4-メトキシ-3-メチルスチレン、ジメトキシスチレンなど）、ハロゲンスチレン（例えばクロルスチレン、ジクロルスチレン、トリクロルスチレン、テトラクロルスチレン、ペンタクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ヨードスチレン、フルオルスチレン、トリフルオルスチレン、2-ブロム-4-トリフルオルメチルスチレン、4-フルオル-3-トリフルオルメチルスチレンなど）、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0041】

これらラジカル重合性化合物のうち、好適に使用されるのは、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、スチレン類であり、特に好適に使用されるのは、側鎖置換基に炭素-炭素不飽和結合を有するアクリル酸エステル類（例えば、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルアクリレート、プロパルギルアク

リレート)、メタクリル酸エステル類(例えば、アリルアクリレート、2-アリロキシエチルメタクリレート、プロパルギルメタクリレート)、スチレン類(例えば、p-アリルエステルスチレン)である。

これらを1種あるいは2種以上用いることができ、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、0~70モル%であり、70モル%を越えると硬化膜強度が不足する。

【0061】

本発明に係る特定アルカリ水可溶性高分子には、非画像部除去性などの諸性能を向上させるために、酸基を有するラジカル重合性化合物を共重合させてもよい。このようなラジカル重合性が有する酸基としては、例えば、カルボン酸、スルホン酸、リン酸基などがあり、特に好ましいものは、カルボン酸である。カルボン酸を含有するラジカル重合性化合物としては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、インクロトン酸、マレイン酸、p-カルボキシルスチレンなどがあり、特に好ましいものは、アクリル酸、メタクリル酸、p-カルボキシルスチレンである。

これらを1種あるいは1種以上用いることができ、これら共重合成分の好適に使用される含有量は、0~50モル%であり、特に好ましくは、アルカリ水現像による画像強度ダメージ抑制という観点から、0~30モル%である。30モル%を越えるとアルカリ水現像による画像強度ダメージを受けやすくなる。

【0042】

このような高分子化合物を合成する際に用いられる溶媒としては、例えば、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチルなどが挙げられる。

これらの溶媒は単独あるいは2種以上混合してもよい。

【 0 0 4 3 】

本発明の（A）特定アルカリ水可溶性化合物は、重量平均分子量で、好ましくは 1 0 , 0 0 0 以上であり、さらに好ましくは、4 万～2 5 万の範囲である。4 万を下回ると硬化膜強度が不足し、2 0 万を越えると現像性が低下する。

また、本発明に係る（A）特定アルカリ水可溶性高分子中には、未反応の単量体を含んでいてもよい。この場合、単量体の高分子化合物中に占める割合は、1 5 重量%以下が望ましい。

【 0 0 4 4 】

本発明に係る高分子化合物は単独で用いても、2 種以上を混合して用いてもよい。また、一般式（1）および一般式（2）で表される基を有しない他の高分子化合物を混合して用いてもよい。この場合、一般式（1）および一般式（2）で表される基を有しない高分子化合物は、高分子化合物中で 9 0 重量%以下で、更に好ましくは 7 0 重量%以下である。

本発明の画像記録材料中に含まれる（A）特定アルカリ水可溶性高分子の含有量は固形分で約 5 ～9 5 重量%であり、好ましくは、約 4 0 ～9 0 重量%である。含有量が少なすぎる場合には、記録層の強度が不足し、耐刷性が低下する傾向があり、多すぎると画像形成性に影響を与え、画質が低下する可能性があり、いずれ好ましくない。

【 0 0 4 5 】

以下に、本発明に係る（A）特定アルカリ可溶性高分子の代表的な合成例と具体的な高分子化合物を挙げるが、本発明はこれらに制限されるものではない。

（合成例）

（1）幹高分子化合物（1）の合成

コンデンサー、攪拌機を取り付けた 1 0 0 0 m l 三口フラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール 1 7 5 g を入れ、7 0 ℃に加熱した。窒素気流下、メタクリル酸 9 0 . 4 g、エチルメタクリレート 5 1 . 3 g、V-5 9（和光純薬製） 2 . 8 8 g の 1-メトキシ-2-プロパノール 1 7 5 g 溶液を 2 時間半かけて滴下させた。さらに、8 5 ℃で 2 時間反応させた。室温まで冷却した後、水 3 l 中に投じ、重合体を析出させた。これを、濾取、洗浄、乾燥し、幹

高分子化合物(1)を 130 g 得た。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、重量平均分子量を測定した結果、70,000であった。また、滴定により測定した酸価は 7.4 meq/gであった。

【0046】

(2) 高分子化合物(1)の合成(合成例1)

コンデンサー、攪拌機を取り付けた1000 ml三口フラスコに、前記幹高分子化合物(1) 20 g、及び、p-メトキシフェノール1 gを入れ、ジメチルスホキシド 150 gに溶解したのち、滴下ロートを用いて、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン 22.8 gを滴下した。室温で30分攪拌した後に、3-ブロモプロピルメタクリレート 14.8 gを滴下し、60℃で8時間攪拌した。室温まで冷却した後に、水 3 l中に投じ、重合体を析出させた。これを、濾取、洗浄、乾燥し、高分子化合物(1)を 130 g得た。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、重量平均分子量を測定した結果、80,000であった。また、滴定により測定した酸価は 1.3 meq/gであった。幹高分子(1)の酸価と高分子化合物(1)の酸価の差および¹H NMRより下記表1に示す構造であることが確認された。

【0047】

(3) 高分子化合物(2)の合成(合成例2)

コンデンサー、攪拌機を取り付けた1000 ml三口フラスコに、前記幹高分子化合物(1) 20 g、p-メトキシフェノール1 gを入れ、ジメチルスホキシド 150 gに溶解したのち、滴下ロートを用いて、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン 22.8 gを滴下した。室温で30分攪拌した後に、p-クロロメチルスチレン 11.3 gを滴下し、60℃で8時間攪拌した。室温まで冷却した後に、水 3 l中に投じ、重合体を析出させた。これを、濾取、洗浄、乾燥し、高分子化合物(2)を 120 g得た。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(GPC)により、重量平均分子量を測定した結果、85,000であった。また、滴定により測定

した酸価は 1. 3 meq/gであった。幹高分子 (1) の酸価と高分子化合物 (2) の酸価の差および ^1H NMRより表 1 に示す構造であることが確認された。

【0048】

(4) 高分子化合物 (3) の合成 (合成例 3)

コンデンサー、攪拌機を取り付けた 500 ml 三口フラスコに、1-メトキシ-2-プロパノール 80 ml を入れ、70℃に加熱した。窒素気流下、前記例示 M-1 44.1 g、メタクリル酸 8.6 g、エチルメタクリレート 22.8 g、V-65 (和光純薬製) 0.746 g の 1-メトキシ-2-プロパノール 80 ml 溶液を 2 時間半かけて滴下させた。さらに、70℃で 2 時間反応させた。反応混液を 1-メトキシ-2-プロパノール 100 ml で希釈、0℃に冷却した後、攪拌しながら、トリエチルアミン 60.6 g を滴下し、徐々に室温まで昇温させながら、12 時間反応させた。反応混液を 0℃に冷却した後、攪拌しながら、5M HCl を反応混液の pH が 6 以下になるまで滴下した。反応液を水 3 l 中に投じ、重合体を析出させた。これを、ろ取、洗浄、乾燥し、高分子化合物 (3) を得た。NMR スペクトルより、M-1 由来の基がすべてアクリル基に変換されたことが確認された。ポリスチレンを標準物質としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー法 (GPC) により、重量平均分子量を測定した結果、80,000 であった。

【0049】

(合成例 4 ~ 10)

合成例 1 ~ 3 と同様にして仕込みモノマー種、組成比を変えて、以下に示す高分子化合物重合体 4 ~ 10 を合成した。これらの重合体の重量平均分子量を、合成例 1 ~ 3 と同じ方法で測定した。

上記合成法により得られた (A) 特定アルカリ可溶性樹脂を、下記表 1 に、その構成単位の構造、重合モル比で表示し、さらに測定した重量平均分子量を併記する。〔(高分子化合物 No. 1) ~ (高分子化合物 No. 10)〕

【0050】

【表 1】

高分子化合物	合成された高分子化合物の組成 (mol%)			重量平均分子量
1	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	80000
2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	85000
3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	80000
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	97000
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	105000

【0051】

【表 2】

高分子化合物	合成された高分子化合物の組成 (mol%)			重量平均分子量
6	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 30	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 50	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 20	98000
7	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 40	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 20	79000
8	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 50	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 30	82000
9	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 70	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 20	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 10	65000
10	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 80	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 15	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{CO}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 5	55000

【0052】

〔(B) 光熱変換剤〕

本発明の画像記録材料は、ヒートモード露光、代表的には、赤外線を発するレーザーにより、記録を行なうことから、光熱変換剤を用いることが必須である。光熱変換剤は、所定の波長の光を吸収し、熱に変換する機能を有している。この際発生した熱により、(C)成分、即ちこの(B)光熱変換剤が吸収し得る波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成する化合物が分解し、ラジカルを発生する。本発明において使用される光熱変換剤は吸収した光を熱に変換する機能を有するものであればよいが、一般的には、書き込みに使用される赤外線レーザーの波長、即ち、波長760nmから1200nmに吸収極大を有する、所謂、赤外線吸収剤として知られる染料又は顔料が挙げられる。

【0053】

染料としては、市販の染料及び例えば「染料便覧」(有機合成化学協会編集、昭和45年刊)等の文献に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラズロンアゾ染料、ナフトキノン染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。

【0054】

好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0055】

また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換されたアリールベンゾ

(チオ)ピリリウム塩、特開昭57-142645号(米国特許第4,327,169号)記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。

【0056】

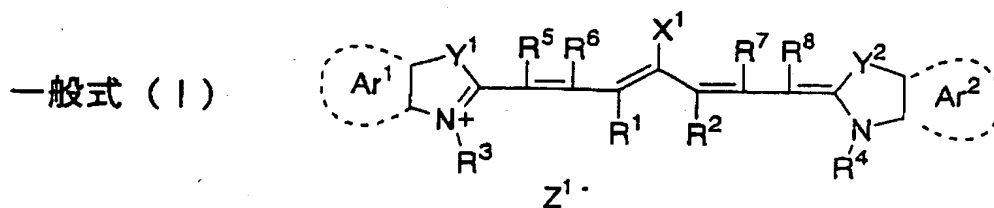
また、染料として好ましい別の例として米国特許第4,756,993号明細書中に式(I)、(II)として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。

【0057】

これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。さらに、シアニン色素が好ましく、特に下記一般式(I)で示されるシアニン色素が最も好ましい。

【0058】

【化10】



【0059】

一般式(I)中、 X^1 は、ハロゲン原子、または X^2-L^1 を示す。ここで、 X^2 は酸素原子または、硫黄原子を示し、 L^1 は、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。 R^1 および R^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数1~12の炭化水素基を示す。感光層塗布液の保存安定性から、 R^1 および R^2 は、炭素原子数2個以上の

炭化水素基であることが好ましく、さらに、 R^1 と R^2 とは互いに結合し、5員環または6員環を形成していることが特に好ましい。

【0060】

Ar^1 、 Ar^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い芳香族炭化水素基を示す。好ましい芳香族炭化水素基としては、ベンゼン環およびナフタレン環が挙げられる。また、好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下の炭化水素基、ハロゲン原子、炭素原子数12個以下のアルコキシ基が挙げられる。 Y^1 、 Y^2 は、それぞれ同じでも異なっても良く、硫黄原子または炭素原子数12個以下のジアルキルメチレン基を示す。 R^3 、 R^4 は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数20個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、炭素原子数12個以下のアルコキシ基、カルボキシル基、スルホ基が挙げられる。 R^5 、 R^6 、 R^7 および R^8 は、それぞれ同じでも異なっても良く、水素原子または炭素原子数12個以下の炭化水素基を示す。原料の入手性から、好ましくは水素原子である。また、 Z^{1-} は、対アニオンを示す。ただし、 $R^1 \sim R^8$ のいずれかにスルホ基が置換されている場合は、 Z^{1-} は必要ない。好ましい Z^{1-} は、感光層塗布液の保存安定性から、ハロゲンイオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンであり、特に好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリアルスルホン酸イオンである。

【0061】

本発明において、好適に用いることのできる一般式(I)で示されるシアニン色素の具体例としては、特願平11-310623号明細書の段落番号[0017]～[0019]に記載されたものを挙げることができる。

【0062】

本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。

【 0 0 6 3 】

顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【 0 0 6 4 】

これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には、樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質（例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等）を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処理方法は、「金属石鹼の性質と応用」（幸書房）、「印刷インキ技術」（CMC出版、1984年刊）及び「最新顔料応用技術」（CMC出版、1986年刊）に記載されている。

【 0 0 6 5 】

顔料の粒径は $0.01\mu\text{m}$ ～ $10\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、 $0.05\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに好ましく、特に $0.1\mu\text{m}$ ～ $1\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。顔料の粒径が $0.01\mu\text{m}$ 未満のときは分散物の画像感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、 $10\mu\text{m}$ を越えると画像感光層の均一性の点で好ましくない。

【 0 0 6 6 】

顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロノ、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げ

られる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0067】

これらの光熱変換剤は、他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよいが、ネガ型画像形成材料を作成した際に、感光層の波長760nm～1200nmの範囲における吸収極大での光学濃度が、0.1～3.0の間にあることが好ましい。この範囲をはずれた場合、感度が低くなる傾向がある。光学濃度は前記光熱変換剤の添加量と記録層の厚みとにより決定されるため、所定の光学濃度は両者の条件を制御することにより得られる。記録層の光学濃度は常法により測定することができる。測定方法としては、例えば、透明、或いは白色の支持体上に、乾燥後の塗布量が平版印刷版として必要な範囲において適宜決定された厚みの記録層を形成し、透過型の光学濃度計で測定する方法、アルミニウム等の反射性の支持体上に記録層を形成し、反射濃度を測定する方法等が挙げられる。

【0068】

[(C) (B) 光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成する塩化合物]

ヒートモード露光によりラジカルを生成する化合物(以下、適宜ラジカル開始剤と称する)は、前記(B)光熱変換剤と組み合わせて用い、光熱変換剤が吸収し得る波長の光、例えば、赤外線レーザを照射した際にその光又は熱或いはその双方のエネルギーによりラジカルを発生し、(A)特定アルカリ可溶性高分子、さらには、所望により併用される任意の(D)ラジカル重合性化合物の重合を開始、促進させる化合物を指す。ここで、「ヒートモード露光」とは、前記本発明における定義に従うものとする。

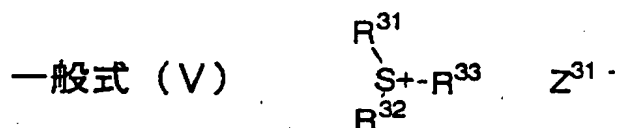
ラジカル開始剤としては、公知の光重合開始剤、熱重合開始剤などを選択して使用することができ、例えば、オニウム塩、トリハロメチル基を有するトリアジン化合物、過酸化物、アゾ系重合開始剤、アジド化合物、キノンジアジドなどが挙げられるが、オニウム塩が高感度であり、好ましい。

以下、本発明において好適に用いられるラジカル開始剤であるオニウム塩、具

体的には、ヨードニウム塩、ジアゾニウム塩、スルホニウム塩等について説明する。これらのオニウム塩は酸発生剤としての機能も有するが、本発明の如くラジカル重合性基を有する化合物と併用する際には、ラジカル重合の開始剤として機能する。本発明において好適に用いられるオニウム塩は、下記一般式 (III) ~ (V) で表されるオニウム塩である。

【 0 0 6 9 】

【 化 1 1 】



【 0 0 7 0 】

式 (III) 中、 Ar^{11} と Ar^{12} は、それぞれ独立に、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリール基を示す。このアリール基が置換基を有する場合の好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 12 個以下のアリールオキシ基が挙げられる。 Z^{11-} はハロゲンイオン、過塩素酸イオン、カルボン酸イオン、テトラフルオロボレートイオン、ヘキサフルオロホスフェートイオン、およびスルホン酸イオンからなる群より選択される対イオンを表し、好ましくは、過塩素酸イオン、ヘキサフルオロフォスフェートイオン、およびアリールスルホン酸イオンである。

【 0 0 7 1 】

式 (IV) 中、 A_r^{21} は、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下のアリアル基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、炭素原子数 12 個以下のアリアルオキシ基、炭素原子数 12 個以下のアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のジアルキルアミノ基、炭素原子数 12 個以下のアリアルアミノ基または、炭素原子数 12 個以下のジアリアルアミノ基が挙げられる。 Z^{21-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0072】

式 (V) 中、 R^{31} 、 R^{32} 及び R^{33} は、それぞれ同じでも異なっても良く、置換基を有していても良い炭素原子数 20 個以下の炭化水素基を示す。好ましい置換基としては、ハロゲン原子、ニトロ基、炭素原子数 12 個以下のアルキル基、炭素原子数 12 個以下のアルコキシ基、または炭素原子数 12 個以下のアリアルオキシ基が挙げられる。 Z^{31-} は Z^{11-} と同義の対イオンを表す。

【0073】

本発明において、好適に用いることのできるオニウム塩の具体例としては、本願出願人が先に提案した特願平 11-310623 号明細書の段落番号 [0030] ~ [0033] に記載されたものや特願 2000-160323 号明細書の段落番号 [0015] ~ [0046] に記載されたものを挙げる事ができる。

【0074】

本発明において用いられるオニウム塩は、極大吸収波長が 400 nm 以下であることが好ましく、さらに 360 nm 以下であることが好ましい。このように吸収波長を紫外線領域にすることにより、平版印刷版原版の取り扱いを白灯下で実施することができる。

【0075】

これらのラジカル開始剤は、本発明の画像記録材料の全固形分に対し 0.1 ~ 50 重量%、好ましくは 0.5 ~ 30 重量%、特に好ましくは 1 ~ 20 重量%の割合で記録層塗布液中に添加することができる。添加量が 0.1 重量%未満であると感度が低くなり、また 50 重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。ラジカル開始剤は、1 種のみを用いても良いし、2 種以上を併用しても良い。

。また、これらのラジカル開始剤は他の成分と同一の層に添加してもよいし、別の層を設けそこへ添加してもよい。

【 0 0 7 6 】

本発明の画像記録材料には、さらに、画像強度向上などの目的で他の（D）ラジカル重合性化合物を必要に応じて併用することができる。

〔（D）ラジカル重合性化合物〕

本発明の画像記録材料に併用可能なラジカル重合性化合物は、少なくとも一個のエチレン性不飽和二重結合を有するラジカル重合性化合物であり、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物から選ばれる。このような化合物群は当該産業分野において広く知られるものであり、本発明においてはこれらを特に限定無く用いる事ができる。これらは、例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつ。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）や、そのエステル類、アミド類があげられ、好ましくは、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド類が用いられる。また、ヒドロキシ基や、アミノ基、メルカプト基等の求核性置換基を有する不飽和カルボン酸エステル、アミド類と単官能もしくは多官能イソシアネート類、エポキシ類との付加反応物、単官能もしくは、多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルまたはアミド類と、単官能もしくは多官能のアルコール類、アミン類およびチオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等に置き換えた化合物群を使用する事も可能である。

【 0 0 7 7 】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルであるラジカル重合性化合物の具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0078】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-（3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕ジメチルメタン、ビス-〔p-（メタクリルオキシエトキシ）フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0079】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレ

ングリコールジイタコネート、1, 3-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテトライタコネート等がある。

【0080】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテトラジクロトネート等がある。

【0081】

イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。

【0082】

マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。

【0083】

その他のエステルの例として、例えば、特公昭46-27926、特公昭51-47334、特開昭57-196231記載の脂肪族アルコール系エステル類や、特開昭59-5240、特開昭59-5241、特開平2-226149記載の芳香族系骨格を有するもの、特開平1-165613記載のアミノ基を含有するもの等も好適に用いられる。

【0084】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビス-アクリルアミド、メチレンビス-メタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-アクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビス-メタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミド、キシリレンビスメタクリルアミド等がある。

【0085】

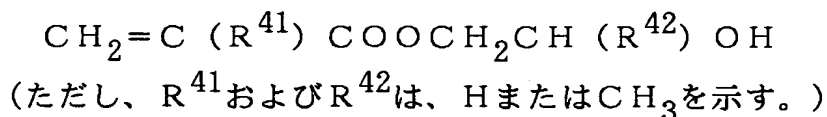
その他の好ましいアミド系モノマーの例としては、特公昭 5 4 - 2 1 7 2 6 記載のシクロヘキシレン構造を有すものをあげる事ができる。

【 0 0 8 6 】

また、イソシアネートと水酸基の付加反応を用いて製造されるウレタン系付加重合性化合物も好適であり、そのような具体例としては、例えば、特公昭 4 8 - 4 1 7 0 8 号公報中に記載されている 1 分子に 2 個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記式 (VI) で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加させた 1 分子中に 2 個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

一般式 (VI)



【 0 0 8 8 】

また、特開昭 5 1 - 3 7 1 9 3 号、特公平 2 - 3 2 2 9 3 号、特公平 2 - 1 6 7 6 5 号に記載されているようなウレタンアクリレート類や、特公昭 5 8 - 4 9 8 6 0 号、特公昭 5 6 - 1 7 6 5 4 号、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 7、特公昭 6 2 - 3 9 4 1 8 号記載のエチレンオキサイド系骨格を有するウレタン化合物類も好適である。

さらに、特開昭 6 3 - 2 7 7 6 5 3、特開昭 6 3 - 2 6 0 9 0 9 号、特開平 1 - 1 0 5 2 3 8 号に記載される、分子内にアミノ構造やスルフィド構造を有するラジカル重合性化合物類を用いても良い。

【 0 0 8 9 】

その他の例としては、特開昭 4 8 - 6 4 1 8 3 号、特公昭 4 9 - 4 3 1 9 1 号、特公昭 5 2 - 3 0 4 9 0 号、各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。また、特公昭 4 6 - 4 3 9 4 6 号、特公平 1 - 4 0 3 3 7 号、特公平 1 - 4 0 3 3 6 号記載の特定の不飽和化合物や、特開平 2 - 2 5 4 9 3 号記載のビニルホスホン

酸系化合物等もあげることができる。また、ある場合には、特開昭61-22048号記載のペルフルオロアルキル基を含有する構造が好適に使用される。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300～308ページ（1984年）に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

【0090】

(D) ラジカル重合性化合物は単独で用いても2種以上併用してもよい。これらのラジカル重合性化合物について、どのような構造を用いるか、単独で使用するか併用するか、添加量はどうかといった、使用方法の詳細は、最終的な記録材料の性能設計にあわせて、任意に設定できる。

画像記録材料中のラジカル重合性化合物の配合比に関しては、多い方が感度的に有利であるが、多すぎる場合には、好ましくない相分離が生じたり、画像記録層の粘着性による製造工程上の問題（例えば、記録層成分の転写、粘着に由来する製造不良）や、現像液からの析出が生じる等の問題を生じうる。これらの観点から、ラジカル重合性化合物の好ましい配合比は、多くの場合、組成物全成分に対して5～80重量%、好ましくは20～75重量%である。

本発明において、前記(A) 特定アルカリ可溶性高分子と(D) 他のラジカル重合性化合物との好ましい配合比は、重量比で、1:0.05～1:3の範囲で使用され、好ましくは1:0.1～1:2の範囲、さらに好ましくは1～0.3～1:1.5の範囲である。

ラジカル重合性化合物の使用法は、酸素に対する重合阻害の大小、解像度、かぶり性、屈折率変化、表面接着性等の観点から、適切な構造、配合、添加量を任意に選択でき、さらに場合によっては下塗り、上塗りといった層構成・塗布方法も実施しうる。

【0091】

[その他の成分]

本発明の画像記録材料には、さらに必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロ

ー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505（以上オリエント化学工業（株）製）、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット（CI42555）、メチルバイオレット（CI42535）、エチルバイオレット、ローダミンB（CI145170B）、マラカイトグリーン（CI42000）、メチレンブルー（CI52015）等、及び特開昭62-293247号に記載されている染料を挙げることができる。また、フタロシアニン系顔料、アゾ系顔料、カーボンブラック、酸化チタンなどの顔料も好適に用いることができる。

【0092】

これらの着色剤は、画像形成後、画像部と非画像部の区別がつきやすいので、添加する方が好ましい。なお、添加量は、感光層塗布液全固形分に対し、0.01～10重量%の割合である。

【0093】

また、本発明においては、画像記録材料の調製中あるいは保存中においてラジカル重合性化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合防止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合防止剤としてはハイドロキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4,4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2,2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアルミニウム塩等が挙げられる。熱重合防止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01重量%～約5重量%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.1重量%～約10重量%が好ましい。

【0094】

また、本発明における画像記録材料は、主として平版印刷版原版の画像記録層を形成するために用いられるが、そのような画像記録層の現像条件に対する処理

の安定性を広げるため、特開昭 6 2 - 2 5 1 7 4 0 号や特開平 3 - 2 0 8 5 1 4 号に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭 5 9 - 1 2 1 0 4 4 号、特開平 4 - 1 3 1 4 9 号に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。

【 0 0 9 5 】

非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。

【 0 0 9 6 】

両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、N-テトラデシル-N, N-ベタイン型（例えば、商品名アモーゲンK、第一工業（株）製）等が挙げられる。

上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の感光層塗布液中に占める割合は、0.05～15重量%が好ましく、より好ましくは0.1～5重量%である。

【 0 0 9 7 】

さらに、本発明に係る感光層塗布液中には、必要に応じ、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル等が用いられる。

【 0 0 9 8 】

本発明の画像記録材料により平版印刷版原版を製造するには、通常、画像記録材料の構成成分を塗布液に必要な各成分とともにを溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布すればよい。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジ

メトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N，N－ジメチルアセトアミド、N，N－ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N－メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ－ブチルラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分（添加剤を含む全固形分）の濃度は、好ましくは1～50重量%である。

【0099】

また塗布、乾燥後に得られる支持体上の画像記録層の塗布量（固形分）は、用途によって異なるが、平版印刷版原版についていえば一般的に0.5～5.0 g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。塗布量が少なくなるにつれて、見かけの感度は大になるが、画像記録層の皮膜特性は低下する。

【0100】

本発明に係る画像記録層塗布液には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば、特開昭62－170950号に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光層の材料固形分中0.01～1重量%、さらに好ましくは0.05～0.5重量%である。

【0101】

本発明の画像記録材料においては、バインダー成分として、速やかに硬化して強固な塗膜を形成することができ、更に外部からの酸素遮断性が高い前記（A）特定のアルカリ水可溶性高分子を用いており、酸素などの重合阻害による画像形成性の低下を抑制するという利点を有しているため、ヒートモードネガ型の重合性記録層を有する平版印刷版原版に通常備えられる保護層を備える必要がないことが大きな特徴であるが、さらに外部からの酸素遮断性を高め、画像形成性、特に、画像強度を高める目的で、酸素等の低分子化合物の透過性が低く、露光後の現像工程で容易に除去できる、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、酸性セルロース類、ゼラチン、アラビアゴム、ポリアクリル酸などのような比

較的結晶性に優れた水溶性高分子化合物を用いる保護層を備えてもよい。

【0102】

(支持体)

本発明の画像記録材料を用いて平版印刷版原版を形成する場合に使用される支持体としては、寸度的に安定な板状物であれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック（例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等）がラミネートされた紙、金属板（例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等）、プラスチックフィルム（例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等）等が挙げられる。これらは、樹脂フィルムや金属板などの単一成分のシートであっても、2以上の材料の積層体であってもよく、例えば、上記のごとき金属がラミネート、若しくは蒸着された紙やプラスチックフィルム、異種のプラスチックフィルム同志の積層シート等が含まれる。

【0103】

前記支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート若しくは蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。

前記アルミニウム板の厚みは、およそ0.1～0.6mm程度、好ましくは0.15～0.4mm、特に好ましくは0.2～0.3mmである。

【 0 1 0 4 】

アルミニウム板を粗面化するに先立ち、所望により、表面の圧延油を除去するための例えば界面活性剤、有機溶剤又はアルカリ水溶液等による脱脂処理が行われる。

アルミニウム板の表面の粗面化処理は、種々の方法により行われるが、例えば、機械的に粗面化する方法、電気化学的に表面を溶解粗面化する方法及び化学的に表面を選択溶解させる方法により行われる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法、パフ研磨法等の公知の方法を用いることができる。また、電気化学的な粗面化法としては塩酸又は硝酸電解液中で交流又は直流により行う方法がある。また、特開昭 5 4 - 6 3 9 0 2 号公報に開示されているように両者を組み合わせた方法も利用することができる。

このように粗面化されたアルミニウム板は、所望により、アルカリエッチング処理、中和処理を経て、表面の保水性や耐摩耗性を高めるために陽極酸化処理を施すことができる。アルミニウム板の陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質の使用が可能で、一般的には硫酸、リン酸、蔞酸、クロム酸或いはそれらの混酸が用いられる。それらの電解質の濃度は電解質の種類によって適宜決められる。

【 0 1 0 5 】

陽極酸化の処理条件は、用いる電解質により種々変わるので一概に特定し得ないが、一般的には電解質の濃度が 1 ～ 8 0 重量% 溶液、液温は 5 ～ 7 0 ℃、電流密度 5 ～ 6 0 A / d m²、電圧 1 ～ 1 0 0 V、電解時間 1 0 秒 ～ 5 分の範囲であれば適当である。

陽極酸化皮膜の量は 1 . 0 g / m² 以上が好適であるが、より好ましくは 2 . 0 ～ 6 . 0 g / m² の範囲である。陽極酸化被膜が 1 . 0 g / m² 未満であると耐刷性が不十分であったり、平版印刷版の非画像部に傷が付き易くなって、印刷時に傷の部分にインキが付着するいわゆる「傷汚れ」が生じ易くなる。

尚、このような陽極酸化処理は平板印刷版の支持体の印刷に用いる面に施されるが、電気力線の裏回りにより、裏面にも 0 . 0 1 ～ 3 g / m² の陽極酸化被膜が形成されるのが一般的である。

【 0 1 0 6 】

支持体表面の親水化処理は、上記陽極酸化処理の後に施されるものであり、従来より知られている処理法が用いられる。このような親水化処理としては、米国特許第 2, 7 1 4, 0 6 6 号、同第 3, 1 8 1, 4 6 1 号、第 3, 2 8 0, 7 3 4 号及び第 3, 9 0 2, 7 3 4 号公報に開示されているようなアルカリ金属珪酸塩（例えば、珪酸ナトリウム水溶液）法がある。この方法においては、支持体が珪酸ナトリウム水溶液で浸漬処理されるか、又は電解処理される。他に特公昭 3 6 - 2 2 0 6 3 号公報に開示されているフッ化ジルコン酸カリウム及び米国特許第 3, 2 7 6, 8 6 8 号、同第 4, 1 5 3, 4 6 1 号、同第 4, 6 8 9, 2 7 2 号公報に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法等が用いられる。

これらの中で、本発明において特に好ましい親水化処理は珪酸塩処理である。珪酸塩処理について、以下に説明する。

【 0 1 0 7 】

上述の如き処理を施したアルミニウム板の陽極酸化皮膜を、アルカリ金属珪酸塩が 0. 1 ~ 3 0 重量%、好ましくは 0. 5 ~ 1 0 重量%であり、2 5℃での pH が 1 0 ~ 1 3 である水溶液に、例えば 1 5 ~ 8 0℃で 0. 5 ~ 1 2 0 秒浸漬する。アルカリ金属珪酸塩水溶液の pH が 1 0 より低いと液はゲル化し 1 3. 0 より高いと酸化皮膜が溶解されてしまう。本発明に用いられるアルカリ金属珪酸塩としては、珪酸ナトリウム、珪酸カリウム、珪酸リチウムなどが使用される。アルカリ金属珪酸塩水溶液の pH を高くするために使用される水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどがある。なお、上記の処理液にアルカリ土類金属塩もしくは第 IVB 族金属塩を配合してもよい。アルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、蔞酸塩、ホウ酸塩などの水溶性の塩が挙げられる。第 IVB 族金属塩として、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、蔞酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩も

しくは、第IVB族金属塩は単独又は2以上組み合わせて使用することができる。これらの金属塩の好ましい範囲は0.01～10重量%であり、更に好ましい範囲は0.05～5.0重量%である。

珪酸塩処理により、アルミニウム板表面上の親水性が一層改善されるため、印刷の際、インクが非画像部に付着しにくくなり、汚れ性能が向上する。

【0108】

支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては、特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。

これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの珪素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから与られる金属酸化物の被覆層が耐現像性に優れており特に好ましい。

【0109】

以上のようにして、本発明の画像記録材料により平版印刷版原版を作成することができる。この平版印刷版原版は、赤外線レーザーで記録できる。また、紫外線ランプやサーマルヘッドによる熱的な記録も可能である。本発明においては、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーにより画像露光されることが好ましい。

【0110】

赤外線レーザーにより露光した後、本発明の画像記録材料は、好ましくは、水又はアルカリ性水溶液にて現像される。

【0111】

現像液として、アルカリ性水溶液を用いる場合、本発明の画像記録材料の現像液及び補充液としては、従来公知のアルカリ水溶液が使用できる。例えば、ケイ酸ナトリウム、同カリウム、第3リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、第2リン酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム

、ほう酸ナトリウム、同カリウム、同アンモニウム、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウム及び同リチウム等の無機アルカリ塩が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン等の有機アルカリ剤も用いられる。

これらのアルカリ剤は単独又は2種以上を組み合わせ用いられる。

【0112】

さらに、自動現像機を用いて現像する場合には、現像液と同じものまたは、現像液よりもアルカリ強度の高い水溶液（補充液）を現像液に加えることによって、長時間現像タンク中の現像液を交換することなく、多量の平版印刷版原版を処理できることが知られている。本発明においてもこの補充方式が好ましく適用される。

【0113】

現像液及び補充液には現像性の促進や抑制、現像カスの分散及び印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々の界面活性剤や有機溶剤等を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系及び両性界面活性剤が挙げられる。好ましい有機溶剤としてはベンジルアルコール等が挙げられる。また、ポリエチレングリコール若しくはその誘導体、又はポリプロピレングリコール若しくはその誘導体等の添加も好ましい。また、アラビト、ソルビット、マンニット等の非還元糖を添加することもできる。

【0114】

さらに、現像液及び補充液には必要に応じて、ハイドロキノン、レゾルシン、亜硫酸または亜硫酸水素酸のナトリウム塩およびカリウム塩等の無機塩系還元剤、さらに有機カルボン酸、消泡剤、硬水軟化剤を加えることもできる。

【0115】

以上記述した現像液及び補充液を用いて現像処理された印刷版は、水洗水、界

面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体を含む不感脂化液で後処理される。本発明の画像記録材料を印刷用版材として使用する場合は後処理としては、これらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【 0 1 1 6 】

近年、製版・印刷業界では製版作業の合理化及び標準化のため、印刷用版材用の自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、印刷用版材を搬送する装置と各処理液槽とスプレー装置とからなり、露光済みの印刷版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像処理するものである。また、最近では処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロール等によって印刷用版材を浸漬搬送させて処理する方法も知られている。このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼働時間等に応じて補充液を補充しながら処理することができる。また、電気伝導度をセンサーにて感知し、自動的に補充することもできる。

また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。

【 0 1 1 7 】

以上のようにして得られた平版印刷版は所望により不感脂化ガムを塗布したのち、印刷工程に供することができるが、より一層の高耐刷力の平版印刷版とした場合にはバーニング処理が施される。

平版印刷版をバーニングする場合には、バーニング前に特公昭 6 1 - 2 5 1 8 号、同 5 5 - 2 8 0 6 2 号、特開昭 6 2 - 3 1 8 5 9 号、同 6 1 - 1 5 9 6 5 5 号の各公報に記載されているような整面液で処理することが好ましい。

【 0 1 1 8 】

その方法としては、該整面液を浸み込ませたスポンジや脱脂綿にて、平版印刷版上に塗布するか、整面液を満たしたバット中に印刷版を浸漬して塗布する方法や、自動コーターによる塗布等が適用される。また、塗布した後でスキージ又はスキージローラーで、その塗布量を均一にすることは、より好ましい結果を与える。

整面液の塗布量は一般に $0.03 \sim 0.8 \text{ g/m}^2$ (乾燥重量) が適当である

整面液が塗布された平版印刷版は必要であれば乾燥された後、バーニングプロセッサ（例えば、富士写真フイルム（株）より販売されているバーニングプロセッサ：BP-1300）等で高温に加熱される。この場合の加熱温度及び時間は、画像を形成している成分の種類にもよるが、180～300℃の範囲で1～20分の範囲が好ましい。

【0119】

バーニング処理された平版印刷版は、必要に応じて適宜、水洗、ガム引き等の従来行なわれている処理を施すことができるが、水溶性高分子化合物等を含む整面液が使用された場合にはガム引きなどのいわゆる不感脂化処理を省略することができる。

【0120】

このような処理によって、本発明の画像記録材料より得られた平版印刷版はオフセット印刷機等かけられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0121】

【実施例】

以下、本発明を合成例、実施例および比較例により更に詳細に説明するが、本発明がこれにより限定されるものではない。

【0122】

（実施例1～4、比較例1～2）

〔支持体の作成〕

99.5%以上のアルミニウムと、Fe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02%、Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を清浄化処理を施し、鋳造した。清浄化処理には、溶湯中の水素などの不要なガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鋳造法はDC鋳造法で行った。凝固した板厚500mmの鋳塊を表面から10mm面削し、金属間化合物が粗大化してしまわないように550℃で10時間均質化処理を行った。次いで、400℃で熱間圧延し、連続焼鈍炉中で500℃60秒中間焼鈍した後、冷間圧延を行って、板厚0.30mmのアルミニウム圧延板

とした。圧延ロールの粗さを制御することにより、冷間圧延後の中心線平均表面粗さ R_a を $0.2 \mu m$ に制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレベラーにかけた。

【 0 1 2 3 】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム板表面の圧延油を除去するため 10% アルミン酸ソーダ水溶液で $50^\circ C$ 30 秒間脱脂処理を行い、30% 硫酸水溶液で $50^\circ C$ 30 秒間中和、スマット除去処理を行った。

【 0 1 2 4 】

次いで、支持体と記録層の密着性を良好にし、かつ非画後部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1% の硝酸と 0.5% の硝酸アルミを含有する水溶液を $45^\circ C$ に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度 $20 A/dm^2$ 、デューティ比 1 : 1 の交番波形でアノード側電気量 $240 C/dm^2$ を与えることで電解砂目立てを行った。その後 10% アルミン酸ソーダ水溶液で $50^\circ C$ 30 秒間エッチング処理を行い、30% 硫酸水溶液で $50^\circ C$ 30 秒間中和、スマット除去処理を行った。

【 0 1 2 5 】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させるために、陽極酸化によって支持体に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸 20% 水溶液を $35^\circ C$ で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより $14 A/dm^2$ の直流で電解処理を行うことで $2.5 g/m^2$ の陽極酸化皮膜を作成した。

【 0 1 2 6 】

その後、印刷版非画像部としての親水性を確保するため、シリケート処理を行った。処理は 3 号珪酸ソーダ 1.5% 水溶液を $70^\circ C$ に保ちアルミウェブの接触時間が 15 秒となるよう通搬し、さらに水洗した。Si の付着量は $10 mg/m^2$ であった。以上により作成した支持体の R_a (中心線表面粗さ) は $0.25 \mu m$ であった。

【 0 1 2 7 】

〔感光層の形成〕

下記感光層塗布液（P-1）を調製し、上記のようにして得られたアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して感光層を形成し、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2～1.3 g/m²の範囲内であった。

なお、実施例に使用した高分子化合物は前記合成例により得られた特定アルカリ可溶性高分子であり、比較例1に使用した高分子化合物（アルカリ可溶性高分子B-1）については後述する。また、ラジカル重合性化合物DPHAは、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートである。

【0128】

＜感光層塗布液（P-1）＞

- ・アルカリ可溶性高分子：（A）成分

（表3に記載の化合物、表3に記載の量）

- ・ラジカル重合性化合物：（D）成分

（表3に記載の化合物、表3に記載の量）

- ・赤外線吸収剤「IR-1」：（B）成分 0.08 g
- ・重合開始剤「S-1」：（C）成分 0.30 g
- ・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸 0.04 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.01 g
- （メガファックF-176，大日本インキ化学工業（株）製）
- ・メチルエチルケトン 9.0 g
- ・メタノール 10.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

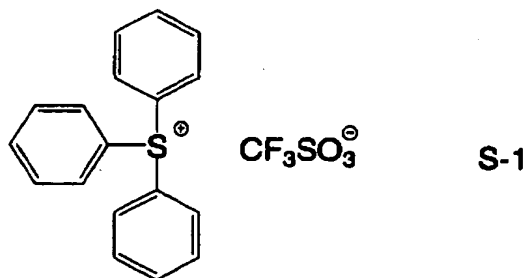
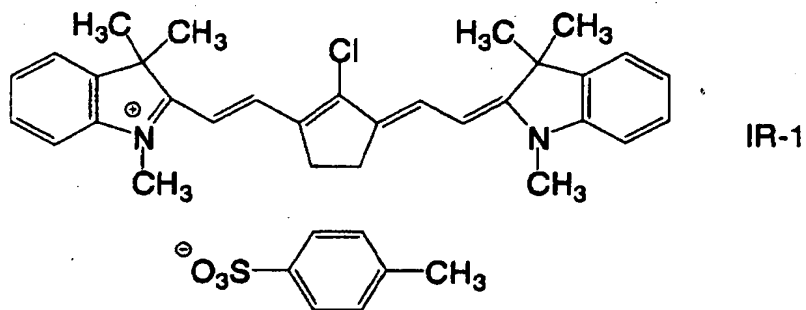
【0129】

【表 3】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	アブレーションの 有無
実施例1	高分子化合物1 2.0g	なし	なし
実施例2	高分子化合物2 2.0g	なし	なし
実施例3	高分子化合物1 1.0g	DPHA 1.0g	なし
実施例4	高分子化合物2 1.0g	DPHA 1.0g	なし
比較例1	B-1 2.0g	なし	あり
比較例2	B-1 1.0g	DPHA 1.0g	あり

【0130】

【化12】



【0131】

〔露光〕

得られた前記各平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載し

たCreo社製Trendsetter3244VFSにて、出力6.5W、外面ドラム回転数81rpm、版面エネルギー188mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で露光した。露光後、版上のアブレーションの有無を目視にて評価した。結果を前記表3に併記した。

表3に明らかな様に、本発明の画像記録材料を感光層として用いた実施例の平版印刷版は露光時にアブレーションが生じることなく、記録を行うことができた。

【0132】

(実施例5～10、比較例3～4)

前記アルミニウム支持体上に、下記下塗り層用塗布液を塗布し、80℃雰囲気下で30秒間乾燥した。乾燥塗布量は、10mg/m²であった。

【0133】

[下塗り層用塗布液]

下記組成の化合物を混合し、下塗り層用塗布液を調製した。

・ 2-アミノエチルホスホン酸	・・・ 0.5 g
・ メタノール	・・・ 40 g
・ 純水	・・・ 60 g

【0134】

下記感光層塗布液(P-2)を前記下塗り層を形成した支持体上に、ワイヤーバーで塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は1.2～1.3g/m²の範囲内であった。

なお、実施例に使用した高分子化合物は前記合成例により得られた特定アルカリ可溶性高分子であり、ATMMTは、ペンタエリスリトールテトラアクリレートである。(以下に、比較例1乃至4に用いたアルカリ可溶性高分子B-1の構成単位を示す。)

【0135】

<感光層塗布液(P-2)>

・ アルカリ可溶性高分子：(A)成分

(表4に記載の化合物、表4に記載の量)

・ラジカル重合性化合物：(D) 成分

(表 4 に記載の化合物、表 4 に記載の量)

- ・赤外線吸収剤「IR-2」：(B) 成分 0.08 g
- ・重合開始剤「S-2」：(C) 成分 0.30 g
- ・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸 0.04 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.01 g
- (メガファック F-176, 大日本インキ化学工業(株) 製)
- ・N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシル
アミンアルミニウム 0.001 g
- ・メチルエチルケトン 9.0 g
- ・メタノール 10.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

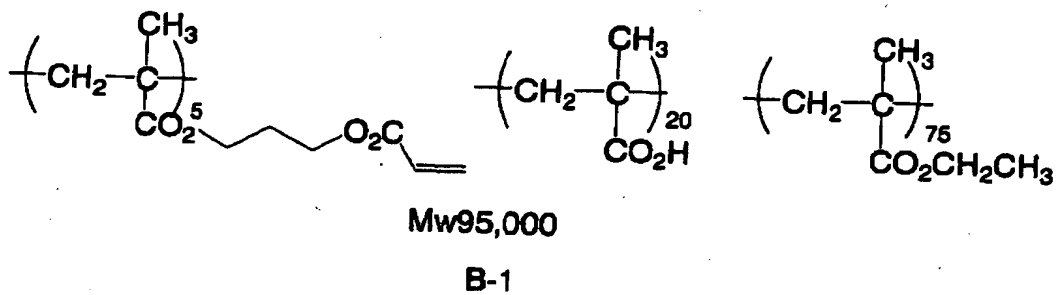
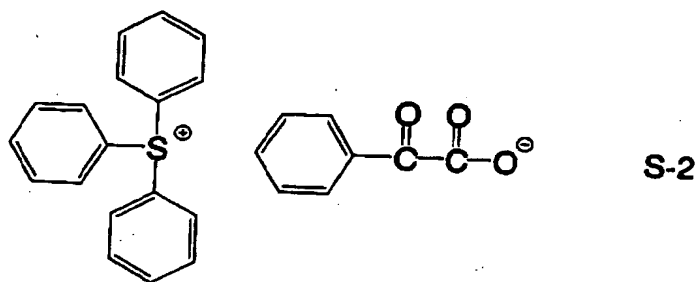
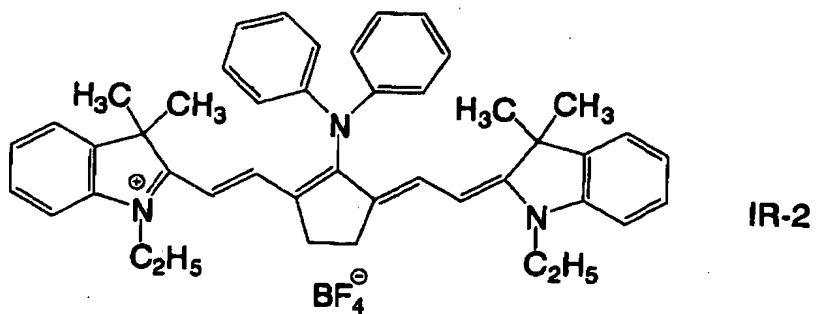
【0136】

【表 4】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性
実施例5	高分子化合物1 2.0g	なし	6.0万枚
実施例6	高分子化合物2 2.0g	なし	7.0万枚
実施例7	高分子化合物3 2.0g	なし	7.5万枚
実施例8	高分子化合物2 1.0g	DPHA 1.0g	6.5万枚
実施例9	高分子化合物6 1.0g	DPHA 1.0g	6.7万枚
実施例10	高分子化合物9 1.0g	ATMMT 1.0g	6.4万枚
比較例3	B-1 2.0g	なし	0.2万枚
比較例4	B-1 1.0g	DPHA 1.0g	1.0万枚

【0137】

【化 13】



【0138】

〔露光〕

得られた平版印刷版原版を、水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したC r
e o社製Trendsetter3244VFSにて、出力9W、外面ドラム回

転数 210 rpm、版面エネルギー 133 mJ/cm^2 、解像度 2400 dpi
の条件で露光した。

[現像処理]

露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン 900NP を用い現像処理した。現像液は、下記「D-1」を仕込み液、下記「D-2」を補充液に用いた。現像欲浴の温度は 30°C 、現像時間を 12 秒で処理した。この際、補充液は自動現像機の現像浴中の現像液の電気伝導度が一定となるように調整しつつ自動的に投入した。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム（株）製 FN-6 の 1 : 1 水希釈液を用いた。

(現像液 [D-1])

・水酸化カリウム	3 g
・炭酸水素カリウム	1 g
・炭酸カリウム	2 g
・亜硫酸ナトリウム	1 g
・ポリエチレングリコールモノナフチルエーテル	150 g
・ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩	50 g
・エチレンジアミン 4 酢酸 4 ナトリウム塩	8 g
・水	785 g

【0139】

(現像液 [D-2])

・水酸化カリウム	6 g
・炭酸カリウム	2 g
・亜硫酸ナトリウム	1 g
・ポリエチレングリコールモノナフチルエーテル	150 g
・ジブチルナフタレンスルホン酸ナトリウム塩	50 g
・ヒドロキシエタンジホスホン酸カリウム塩	4 g
・シリコン TSA-731	0.1 g

(東芝シリコン社（株）製)

・水	786.9 g
----	---------

【0140】

〔耐刷性の評価〕

次に、小森コーポレーション（株）製印刷機リスロンを用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを目視にて測定し、耐刷性を評価した。結果を前記表4に併記する。

表4の結果より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた実施例の平版印刷版は、本発明の範囲外の公知のアルカリ可溶性高分子を用いた比較例3～4に比べ、優れた耐刷性を達成していることがわかる。

【0141】

（実施例11～14、比較例5）

〔支持体の作成〕

厚さ0.30mmのアルミニウム版をナイロンブラシと400メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、水でよく洗浄した。10重量%水酸化ナトリウム水溶液に70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを $V_A = 12.7\text{V}$ の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1重量%硝酸水溶液中で160クーロン/ dm^2 の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、 $0.6\mu\text{m}$ （Ra表示）であった。引き続いて30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し55℃で2分間デスマットした後、20重量%硫酸水溶液中、電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ において、陽極酸化被膜の厚さが $2.7\text{g}/\text{m}^2$ になるように、2分間陽極酸化処理した。その後、前記の下塗り層用塗布液を塗布し、80℃雰囲気下で30秒間乾燥した。乾燥塗布量は、 $10\text{mg}/\text{m}^2$ であった。

【0142】

〔感光層の形成〕

下記感光層塗布液（P-3）を調製し、上記のようにして得られたアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて115℃で45秒間乾燥して感光層を形成し、平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は $1.2 \sim 1.3\text{g}/\text{m}^2$ の範囲内であった。実施例5と同様の条件でレーザ走査露光、現像処理し、平版印刷版を得た。

【0143】

<感光層塗布液（P-3）>

- ・アルカリ可溶性高分子：（A）成分

（表5に記載の化合物、表5に記載の量）

- ・ラジカル重合性化合物：（D）成分

（表5に記載の化合物、表5に記載の量）

- ・赤外線吸収剤「IR-2」：（B）成分 0.08 g
- ・重合開始剤塩「S-1」：（C）成分 0.30 g
- ・ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸 0.04 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.01 g
- （メガファックF-176，大日本インキ化学工業（株）製）
- ・t-ブチルカテコール 0.001 g
- ・メチルエチルケトン 9.0 g
- ・メタノール 10.0 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

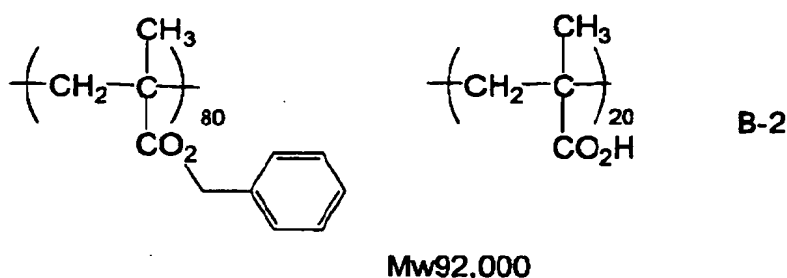
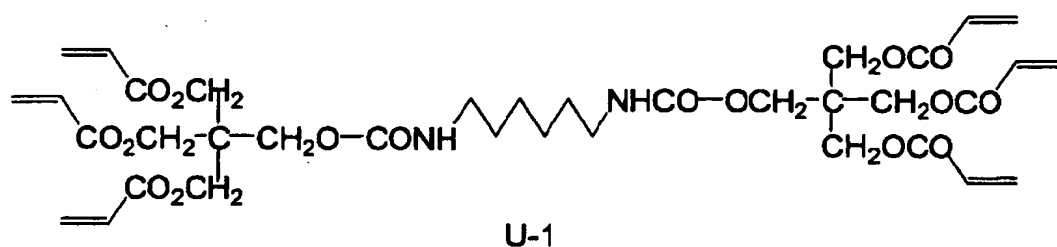
【0144】

【表 5】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性化合物 (含有量)	耐刷性／非画像部汚れ性		
			強制経時なし	60℃、3日	45℃、湿度75%、3日
実施例11	高分子化合物8 2.0g	なし	6.0万枚 汚れなし	6.0万枚 汚れなし	6.0万枚 汚れなし
実施例12	高分子化合物5 2.0g	なし	5.5万枚 汚れなし	5.5万枚 汚れなし	5.5万枚 汚れなし
実施例13	高分子化合物1 1.0g	DPHA 0.5g U-1 0.5g	6.5万枚 汚れなし	6.5万枚 汚れなし	6.5万枚 汚れなし
実施例14	高分子化合物2 1.0g	DPHA 0.5g U-1 0.5g	6.3万枚 汚れなし	6.3万枚 汚れなし	6.3万枚 汚れなし
比較例5	B-2 1.0g	DPHA 0.5g U-1 0.5g	2.0万枚 汚れなし	1.8万枚 汚れあり	1.0万枚 汚れあり

【0145】

【化 1 4】



【 0 1 4 6】

〔現像処理〕

その印刷版を実施例 7 と同様に印刷し、感度、耐刷性及び汚れ性を評価した。また、得られた平版印刷版原版を、それぞれ 6 0℃で 3 日間保存、及び、4 5℃、湿度 7 5 % R H で 3 日間保存して強制経時させた後、前記と同様の印刷を行ない、結果を表 5 に示す。

表 5 より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた平版印刷版は、非画像部の汚れもなく、耐刷性に優れ、また、高温、高湿環境下で保存した後も、耐刷性、非画像部の汚れ性が低下せず、経時安定性に優れていることがわかった。

【 0 1 4 7】

(実施例 1 5 ～ 1 8、比較例 6)

〔支持体の作成〕

厚さ 0. 3 0 m m のアルミニウム版をナイロンブラシと 4 0 0 メッシュのパミストンの水懸濁液とを用いその表面を砂目立てした後、水でよく洗浄した。1 0 重量%水酸化ナトリウム水溶液に 7 0℃で 6 0 秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、2 0 重量%硝酸で中和洗浄し、次いで水洗した。これを $V_A = 1$ 2. 7 V の条件下で正弦波の交番波形電流を用いて 1 重量%硝酸水溶液中で 1 6

0クーロン/ dm^2 の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、 $0.6\text{ }\mu\text{m}$ (Ra表示)であった。引き続いて30重量%の硫酸水溶液中に浸漬し 55°C で2分間デスマットした後、20重量%硫酸水溶液中、電流密度 $2\text{ A}/\text{dm}^2$ において、陽極酸化被膜の厚さが $2.7\text{ g}/\text{m}^2$ になるように、2分間陽極酸化処理した。

【0148】

〔下塗り層の形成〕

次に下記の手順によりSG法の液状組成物（ゾル液）を調整した。

＜ゾル液組成物＞

・メタノール	130 g
・水	20 g
・85重量%リン酸	16 g
・テトラエトキシシラン	50 g
・3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	60 g

上記ゾル液組成物を混合し、攪拌した。約5分で発熱が認められた。60分間反応させた後、内容物を別の容器へ移し、メタノール3000 gを加えることにより、ゾル液を得た。

【0149】

このゾル液をメタノール/エチレングリコール=9/1（重量比）で希釈して、基板上のSiの量が $30\text{ mg}/\text{m}^2$ となるように塗布し、 100°C 1分間乾燥させた。

このように処理されたアルミニウム支持体上に、下記に示す組成の感光層塗布液（P-4）を上記の下塗り済みのアルミニウム支持体にワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて 115°C で45秒間乾燥して平版印刷版原版を得た。乾燥後の被覆量は $1.2\sim 1.3\text{ g}/\text{m}^2$ の範囲内であった。

【0150】

＜感光層塗布液（P-4）＞

・アルカリ可溶性高分子：（A）成分

（表6に記載の化合物、表6に記載の量）

・ラジカル重合性化合物：(D) 成分

(表 6 に記載の化合物、表 6 に記載の量)

- ・赤外線吸収剤「IR-1」：(B) 成分 0.08 g
- ・重合開始剤「S-1」：(C) 成分 0.30 g
- ・ピクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸 0.04 g
- ・フッ素系界面活性剤 0.01 g

(メガファック F-176, 大日本インキ化学工業(株) 製)

- ・メチルエチルケトン 9.0 g
- ・メタノール 10.0 g
- ・p-メトキシフェノール 0.001 g
- ・1-メトキシ-2-プロパノール 8.0 g

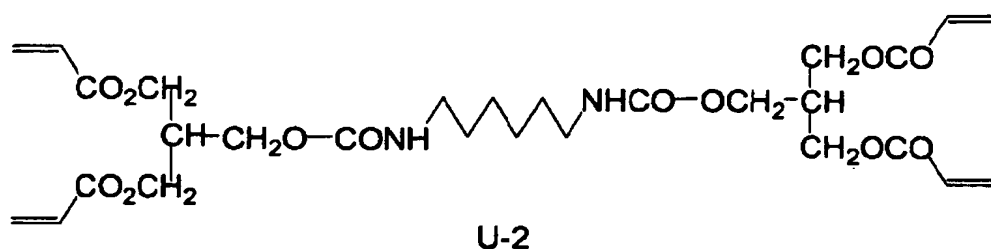
【0151】

【表 6】

	高分子化合物 (含有量)	ラジカル重合性 化合物(含有量)	耐刷性	非画像部 汚れ性
実施例15	高分子化合物2 2.0g	なし	8.0万枚	汚れなし
実施例16	高分子化合物2 1.0g	DPHA 1.0g	8.2万枚	汚れなし
実施例17	高分子化合物4 2.0g	DPHA 0.5g ATMMT 0.5g	8.5万枚	汚れなし
実施例18	高分子化合物30 1.0g	DPHA 0.5g U-2 0.5g	8.1万枚	汚れなし
比較例6	B-2 1.0g	DPHA 0.5g U-2 0.5g	2.0万枚	汚れあり

【0152】

【化 1 5】



【0 1 5 3】

〔露光〕

得られた平版印刷版原版を、マルチチャンネルレーザヘッドを搭載した富士写真フイルム（株）製 Luxel T-9000CTP にて、ビーム 1 本当たりの出力 250 mW、外面ドラム回転数 800 rpm、解像度 2400 dpi の条件で露光した。

〔現像処理〕

露光後、富士写真フイルム（株）製自動現像機スタブロン 900N を用い現像処理した。現像液は、仕込み液、補充液ともに富士写真フイルム（株）製 DP-4 の 1 : 8 水希釈液を用いた。現像欲浴の温度は 30℃ とした。また、フィニッシャーは、富士写真フイルム（株）製 GU-7 の 1 : 2 水希釈液を用いた。

【0 1 5 4】

〔耐刷性、汚れ性の評価〕

次に、ハイデルベルク SOR-KZ 印刷機を用いて印刷した。この際、どれだけの枚数が十分なインキ濃度を保って印刷できるかを計測し、耐刷性を評価した。また、得られた印刷物について非画像部の汚れ性を目視にて評価した。結果を表 6 に示す。

表 6 より、本発明の画像記録材料を感光層として用いた平版印刷版は、非画像部の汚れもなく、耐刷性に優れていることがわかった。

【0 1 5 5】

〔発明の効果〕

本発明によれば、赤外線を放射する固体レーザおよび半導体レーザを用いて記録することにより、コンピューター等のデジタルデータから直接可能であり、平

版印刷版原版用の感光層に用いた場合、アブレーションを起こすことなく、高強度で高画質の画像を形成することができ、優れた耐刷性を達成し得るネガ型画像記録材料を提供することができる。

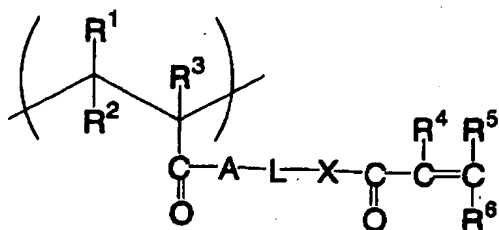
【書類名】 要約書

【要約】

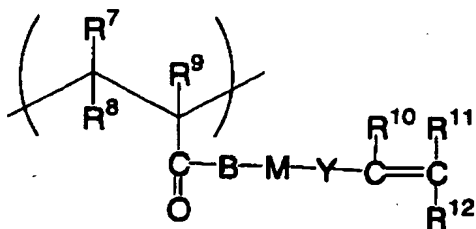
【課題】 レーザー走査におけるアブレーションが抑制され、耐刷性に優れた平版印刷版を形成しうるヒートモード対応ネガ型画像記録材料を提供する。

【解決手段】 (A) 一般式(1)又は(2)で表される構造単位を高分子組成の30モル%以上含む、水に不溶かつアルカリ水溶液に可溶な高分子化合物、(B) 光熱変換剤、及び、(C) (B) 光熱変換剤が吸収する事できる波長の光のヒートモード露光によりラジカルを生成する化合物、さらに好ましくは(D) ラジカル重合性化合物を含有し、ヒートモード露光により画像記録可能であることを特徴とする。下記式中、A、B、Xは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{13})-$ を表す。L、Mは、2価の有機基を、 $R^1 \sim R^{12}$ は、1価の有機基を表す。Yは、酸素原子、硫黄原子、 $-N(R^{14})-$ 、フェニレン基を表す。

【化1】



一般式(1)



一般式(2)

【選択図】 なし

特2001-030043

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社